



(4)

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09D 17/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/49099 (43) Date de publication internationale: 24 août 2000 (24.08.00)
		(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00342
		(22) Date de dépôt international: 11 février 2000 (11.02.00)
(30) Données relatives à la priorité: 99/01940 17 février 1999 (17.02.99) FR		
		(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).
		(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUPAIX, Nicole [FR/FR]; 9, avenue de Saint Germain, F-78370 Plaisir (FR). CHANE-CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Susanne, F-95600 Eaubonne (FR).
		(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).
(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).		

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: ORGANIC SOL AND SOLID COMPOUND BASED ON TITANIUM OXIDE AND AN AMPHIPHILIC COMPOUND AND PREPARATION METHODS

(54) Titre: SOL ORGANIQUE ET COMPOSE SOLIDE A BASE D'OXYDE DE TITANE ET D'UN COMPOSE AMPHIPHILE ET PROCEDES DE PREPARATION

(57) Abstract

The invention concerns an organic sol characterised in that it comprises titanium oxide particles; an organic liquid phase and at least an amphiphilic compound selected among polyethylene phosphate alkyl ethers. In a first embodiment, the method for preparing said sol is characterised in that it consists in mixing said amphiphilic compound and the organic liquid phase, then in dispersing the titanium oxide particles in the resulting mixture. In a second embodiment, it consists in forming a mixture of titanium oxide and at least said amphiphilic compound, then in dispersing said mixture in said liquid phase. The invention also concerns a solid compound comprising a mixture of titanium oxide particles and at least an amphiphilic compound selected among those mentioned above.

(57) Abrégé

L'invention concerne un sol organique qui est caractérisé en ce qu'il comprend des particules d'oxyde de titane; une phase liquide organique et au moins un composé amphiphile choisi parmi les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés. Le procédé de préparation du sol, selon une première variante, est caractérisé en ce qu'on mélange le composé amphiphile précité et la phase liquide organique, puis on disperse les particules d'oxyde de titane dans le mélange obtenu. Selon une seconde variante, on forme un mélange d'oxyde de titane et d'au moins un composé amphiphile précité puis on disperse dans la phase liquide organique ledit mélange. La présente invention concerne aussi un composé solide qui comprend un mélange de particules d'oxyde de titane et d'au moins un composé amphiphile choisi parmi ceux qui ont été mentionnés plus haut.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizstan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**SOL ORGANIQUE ET COMPOSE SOLIDE A BASE D'OXYDE DE TITANE ET D'UN
COMPOSE AMPHIPHILE ET PROCEDES DE PREPARATION**

5

La présente invention concerne un sol organique et un composé solide à base d'oxyde de titane et d'un composé amphiphile et leurs procédés de préparation

Les sols ou dispersions colloïdales d'oxyde de titane dans des milieux organiques sont connus. Toutefois, les procédés de préparation de ces sols sont complexes du point 10 de vue industriel. Une première classe de procédés utilise des composés sensibles à l'eau comme les alcoxydes de titane. Une autre classe passe généralement par la préparation d'un sol aqueux dans un premier temps et, dans un deuxième temps, par la mise en contact de ce sol aqueux avec une phase organique pour effectuer le transfert de l'oxyde de titane dans la phase organique. Une telle manière d'opérer n'est pas 15 adaptée non plus à la préparation de sols dans des phases polaires miscibles à l'eau. Il existe donc un besoin pour des procédés plus simples et permettant d'accéder aussi à des sols de caractéristiques variées.

L'objet de la présente invention est de fournir de tels procédés et de tels sols organiques.

20 Dans ce but, le sol organique de l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend des particules d'oxyde de titane; une phase liquide organique et au moins un composé amphiphile choisi parmi les alkyl éthers polyoxyéthylénés.

25 L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un tel sol qui, selon une première variante, est caractérisé en ce qu'on mélange le composé amphiphile précité et la phase liquide organique, puis on disperse les particules d'oxyde de titane dans le mélange obtenu. Selon une seconde variante, le procédé est caractérisé en ce qu'on forme un mélange de particules d'oxyde de titane et d'au moins un composé amphiphile précité puis on disperse dans la phase liquide organique ledit mélange.

30 Les sols de l'invention présentent l'avantage de pouvoir exister dans une large gamme de solvants, solvants polaires ou non polaires.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore 35 plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la suite de la description, l'expression sol ou dispersion colloïdale d'oxyde de titane désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'oxyde de titane en suspension dans une phase liquide, lesdites espèces pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des chlorures, sulfates, nitrates, acétates, citrates,

ammoniums ou des bases organiques telles que la diéthylamine. On notera que dans de telles dispersions, le titane peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes.

Les particules du sol selon l'invention peuvent être à base de dioxyde de titane de structure cristalline majoritairement anatase. "Majoritairement" signifie que le taux d'anatase des particules de dioxyde de titane est supérieur à 50 % en masse. De préférence, les particules présentent un taux d'anatase supérieur à 80 %. Le taux de cristallisation et la nature de la phase cristalline sont mesurés par diffraction RX.

Ces particules peuvent être aussi de structure rutile.

Le diamètre moyen de ces particules dans le sol est généralement d'au plus 250 nm, de préférence d'au moins 15 nm, encore plus préférentiellement compris entre 20 et 70 nm. On précise ici que le diamètre moyen des particules ou colloïdes doit être entendu comme désignant le diamètre hydrodynamique moyen de ces derniers, et tel que déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière selon la méthode décrite par Michael L. Mc CONNELL dans la revue *Analytical Chemistry* 53, n° 8, 1007 A, (1981).

Les particules du sol selon l'invention présentent généralement une surface spécifique BET d'au moins 200 m²/g, de préférence d'au moins 250 m²/g.

On entend par surface spécifique BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTMD 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938). Pour mesurer la surface spécifique des particules selon l'invention, lorsqu'elles se présentent sous forme de dispersion, il est essentiel de suivre le protocole de mesure qui consiste à éliminer la phase liquide de la dispersion puis à sécher les particules sous vide à une température de 150°C pendant au moins 4 heures.

Selon deux variantes de l'invention, les particules d'oxyde de titane du sol peuvent comporter un revêtement. Avant la description qui va être faite de ces deux variantes, on peut préciser ici que dans les deux cas, les particules présentent un diamètre moyen généralement d'au plus 100 nm, de préférence d'au moins 25 nm, encore plus préférentiellement comprise entre 50 et 70 nm. Ces particules revêtues présentent généralement aussi une surface spécifique BET d'au moins 70 m²/g, de préférence d'au moins 100 m²/g.

Dans la première de cette variante, les particules d'oxyde de titane sont recouvertes au moins partiellement d'une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique ou de silicium. On pourra se référer pour cette première variante à la demande de brevet EP-A-880564 dont l'enseignement concernant la description du produit et son mode de préparation est incorporé ici. Ces oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes métalliques peuvent être en particulier choisis parmi SiO₂,

ZrO₂, les oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes de l'aluminium, de zinc, de titane ou d'étain sous forme simple ou mixte. Par mixte, on entend un composé métallique à base d'au moins deux des éléments précités (silicoaluminates, ...).

En général, le rapport en poids du ou des oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes métalliques sur le dioxyde de titane est d'au plus 60 % en poids. Ce rapport est fonction de l'application à laquelle les particules sont destinées. De préférence, lorsque les particules sont utilisées en application cosmétique, ce rapport est d'au plus 25 %, encore plus préférentiellement d'au plus 20 %.

Cette quantité d'oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique est mesurée sur les 10 particules en dispersion par fluorescence X.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les particules sont recouvertes au moins partiellement d'une couche de silice et/ou d'un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium sous forme simple ou mixte.

Selon un autre mode, les particules sont recouvertes d'une couche de silice et 15 d'hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium dans des teneurs en poids de 30 % de SiO₂ et 15 % d'Al₂O₃ par rapport au dioxyde de titane.

Selon un mode plus particulier, les particules sont recouvertes d'une couche de silice et d'hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium dans des teneurs en poids de 15 % de SiO₂ et 5 % d'Al₂O₃ par rapport au dioxyde de titane.

20 Selon la seconde de ces variantes, les particules d'oxyde de titane sont recouvertes au moins partiellement d'une première couche d'au moins un composé du céryum et/ou du fer, et d'une deuxième couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique ou de silicium. On pourra se référer pour cette seconde variante à la demande de brevet WO-A-98/01392 dont l'enseignement concernant la 25 description du produit et son mode de préparation est incorporé ici.

Les composés présents dans la première couche précitée sont des précurseurs de l'oxyde de céryum ou de fer, c'est-à-dire qu'ils sont thermiquement décomposables en oxyde de céryum ou fer. Il peut s'agir de sels de céryum ou de fer.

30 Les particules recouvertes d'un composé du céryum sont préférées. Le rapport en poids du ou des composés du céryum sur le dioxyde de titane est de préférence d'au plus 6 % en poids, exprimée en CeO₂. Ce rapport peut être optimisé en fonction de la taille des particules. Ainsi, il a été observé que pour des particules de diamètre 25 nm, la teneur optimale en céryum était de 5,5 % en poids, exprimée en CeO₂, par rapport au dioxyde de titane; de même pour des particules de diamètre 45 nm, cette teneur est de 35 4,5 %; pour des particules de diamètre 60 nm, cette teneur est de 3 %, et pour des particules de diamètre 80 nm, cette teneur est de 2 %.

Les particules de cette deuxième variante sont également recouvertes au moins partiellement d'une deuxième couche à base d'au moins un oxyde, hydroxyde ou

oxyhydroxyde métallique. L'oxyde est, en général, SiO₂, quant à l'hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique, il peut être en particulier choisi parmi les hydroxydes ou oxyhydroxydes de l'aluminium, de zinc, de titane ou d'étain sous forme simple ou mixte (au sens défini plus haut).

5 En général, le rapport en poids du ou des oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes métalliques sur le dioxyde de titane est d'au plus 60 % en poids. Ce rapport est fonction de l'application à laquelle les particules sont destinées. De préférence, lorsque les particules sont utilisées en application cosmétique, ce rapport est d'au plus 25 %, encore plus préférentiellement d'au plus 20 %.

10 Ces quantités de composés, oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes métalliques sont mesurées sur les particules en dispersion par fluorescence X.

15 Selon un mode de réalisation particulier, les particules sont recouvertes au moins partiellement d'une première couche d'un composé du cérium et d'une deuxième couche à base de silice et/ou d'un hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium sous forme simple ou mixte. Les teneurs en poids peuvent être dans ce cas de 15 % de SiO₂ et 5 % d'Al₂O₃ par rapport au dioxyde de titane. La deuxième couche peut aussi être à base uniquement de silice dans une teneur en poids de 30 % de SiO₂.

20 La phase liquide organique du sol de l'invention peut être à base d'un liquide organique ou d'un mélange de liquides organiques de nature très variée.

25 Le solvant ou liquide organique peut être un hydrocarbure aliphatique, cycloaliphatique inerte, ou leur mélange, tel que par exemple des essences minérales ou de pétrole pouvant contenir également des composants aromatiques. On peut citer à titre indicatif l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane et les naphtènes liquides. Les solvants aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes conviennent également ainsi que les coupes pétrolière du type ISOPAR ou SOLVESSO (marques déposées par la société EXXON), notamment le SOLVESSO 100 qui contient essentiellement un mélange de méthyléthyl et triméthylbenzène, et le SOLVESSO 150 qui renferme un mélange d'alcoyl benzènes en particulier de diméthyléthybenzène et de tétraméthylbenzène.

30 On peut mettre en œuvre également des hydrocarbures chlorés tels que le chlоро ou dichlorobenzène, le chlorotoluène, aussi bien que des éthers aliphatiques et cycloaliphatiques tels que l'éther de diisopropyle, l'éther de dibutyle et les cétones aliphatiques et cycloaliphatiques telles que la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, l'oxyde de mésityle.

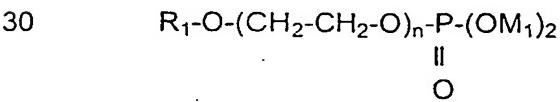
35 On peut aussi utiliser les cétones, comme l'acétone, les aldéhydes, les solvants azotés comme l'acetonitrile, les alcools, les acides et les phénols.

Les esters peuvent aussi être envisagés. On peut citer comme esters susceptibles d'être utilisés notamment ceux issus de la réaction d'acides avec des alcools en C1 à C8 et notamment les palmitates d'alcool secondaire tel l'isopropanol. Les acides dont sont issus ces esters peuvent être des acides carboxyliques aliphatiques, des acides sulfoniques aliphatiques, des acides phosphoniques aliphatiques, des acides alcoylarylsulfoniques, et des acides alcoylarylphosphoniques possédant environ de 10 à environ 40 atomes de carbone, qu'ils soient naturels ou synthétiques. A titre d'exemple, on peut citer les acides gras de talloï, d'huile de coco, de soja, de suif, d'huile de lin, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique et ses isomères, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide naphténique, l'acide hexoïque, l'acide toluène-sulfonique, l'acide toluène-phosphonique, l'acide lauryl-sulfonique, l'acide lauryl-phosphonique, l'acide palmityl-sulfonique, et l'acide palmityl-phosphonique.

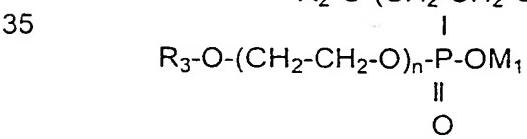
Selon une caractéristique particulièrement intéressante du sol de l'invention, la phase liquide organique est à base d'un solvant polaire ou d'un mélange de solvants polaires. Par solvant polaire on entend ceux présentant une constante diélectrique ϵ_r supérieure à 5, telle que définie notamment dans l'ouvrage "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", C. Reichardt, VCH, 1988. Ce solvant polaire peut être choisi parmi les solvants halogénés comme le dichlorométhane; les esters du type acétate d'éthyle, palmitate d'isopropyle, méthoxy-propyl acétate; les alcools comme l'éthanol, le butanol ou l'isopropanol; les polyols tels que le propane diol, le butane diol ou le diéthylène glycol; les cétones comme la cyclohexanone ou la 1-méthylpyrrolidin-2 one.

Selon une caractéristique importante de l'invention, le sol comprend en outre un composé amphiphile. Sans vouloir être lié par une explication, on peut penser que ce composé amphiphile est adsorbé sur ou en interaction électrostatique avec les particules d'oxyde de titane ou encore complexé avec celles-ci.

Ce composé est choisi parmi les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés. On entend ici les phosphates d'alcoyle polyoxyéthylénés de formule :



ou encore les phosphates de dialcoyle polyoxyéthylénés de formule :



40 dans laquelle R1, R2, R3, identiques ou différents représentent un radical alkyl linéaire ou ramifié, notamment de 2 à 20 atomes de carbone; un radical phényle; un

radical alkylaryl, plus particulièrement un radical alkylphényl, avec notamment une chaîne alkyle de 8 à 12 atomes de carbone; un radical arylalkyle, plus particulièrement un radical phénylaryl; n le nombre d'oxyde d'éthylène pouvant varier de 2 à 12 par exemple; M₁ représente un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium. Le radical R₃ peut être notamment un radical hexyle, octyle, décyle, dodécyle, oléyle, nonylphényle.

On peut citer comme exemple de ce type de composés amphiphiles ceux commercialisés sous les marques Lubrophos® et Rhodafac® et notamment les produits ci-dessous :

- les poly-oxy-éthylène alkyl (C8-C10) ethers phosphates Rhodafac® RA 600
- les poly-oxyéthylène tri-decyl éther phosphate Rhodafac® RS 710 ou RS 410
- le poly-oxy-éthylène oleocétyl ether phosphate Rhodafac® PA 35
- le poly-oxy-éthylène nonylphenyl ether phosphate Rhodafac® PA 17
- le poly-oxy-éthylène nonyl(ramifié) ether phosphate Rhodafac® RE 610

Le choix du composé amphiphile se fait en fonction de la nature de la phase liquide organique. Plus précisément, ce choix se fait en adaptant l'équilibre hydrophile/lipophile du composé amphiphile au caractère hydrophile/lipophile de la phase organique. En d'autres termes, plus le solvant entrant dans la constitution de la phase organique est polaire, plus le composé amphiphile sera hydrophile.

La proportion de composé amphiphile par rapport à l'oxyde de titane est généralement comprise entre 2 et 10 molécules par nm² de surface d'oxyde de titane, en supposant une surface par tête complexant du cation titane comprise entre 10 et 80 Å².

Les sols selon l'invention présentent une concentration en composé de titane qui peut aller jusqu'à 40% exprimée en poids de TiO₂ par rapport au poids total de la dispersion.

Les sols organiques ainsi élaborés présentent une excellente stabilité. On n'observe pas de décantation au bout de plusieurs mois.

La présente invention concerne aussi un composé solide qui est caractérisé en ce qu'il comprend un mélange de particules d'oxyde de titane et d'au moins un composé amphiphile choisi parmi ceux qui ont été décrits plus haut.

Ce composé solide se présente soit sous forme d'une pâte soit sous forme d'une poudre. L'oxyde de titane se présente dans ce composé solide sous forme de cristallites élémentaires agrégés, la taille moyenne des agrégats pouvant aller de 20 à 100 nm. Le composé solide présente la propriété d'être redispersible, c'est à dire de pouvoir donner un sol selon l'invention et tel que décrit plus haut lorsqu'il est mis en suspension dans une phase liquide organique.

Les particules d'oxyde de titane du composé solide selon l'invention peuvent comporter un revêtement au moins partiel sous forme d'une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique ou de silicium ou encore sous forme d'une

première couche d'au moins un composé du cérium et/ou du fer, et d'une deuxième couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique ou de silicium.

Ce qui a été décrit plus haut par ailleurs pour les particules du sol s'applique aussi ici pour le composé solide.

5 Les procédés de préparation du composé solide et du sol de l'invention vont maintenant être décrits.

On utilise comme produit de départ tout oxyde de titane susceptible de pouvoir donner un sol quand il est mis en dispersion dans une phase liquide et notamment tout oxyde de titane susceptible de se présenter sous la forme qui a été décrite plus haut au 10 sujet du composé solide.

On donne ci-dessous la description et le procédé de préparation de particules d'oxyde de titane qui conviennent particulièrement bien comme produit de départ pour la préparation du sol et du composé solide selon l'invention.

Les particules de départ sont à base de dioxyde de titane de structure cristalline 15 majoritairement anatase, ainsi que défini précédemment.

Ces particules de dioxyde de titane anatase de départ peuvent présenter une taille d'au plus 100 nm, de préférence d'au moins 15 nm, encore plus préférentiellement compris entre 20 et 70 nm. Ce diamètre est mesuré par microscopie électronique par transmission (MET). Leur surface spécifique BET est généralement d'au moins 200 m²/g, 20 de préférence d'au moins 250 m²/g. Cette surface spécifique BET est mesurée de la même manière que définie précédemment.

Les particules de départ présentent également une densité de l'ordre de 2,5. Par "de l'ordre", on entend que la densité est de $2,5 \pm 0,2$. Cette densité est donnée par la formule suivante :

25

$$\text{densité} = \frac{1}{(1/\rho) + Vi}$$

dans laquelle :

. ρ est la densité de l'anatase, soit 3,8,

. Vi est le volume apporté par les pores intra particules, il est mesuré par la 30 méthode BJH. On entend par volume mesuré par la méthode BJH, la volume mesuré à partir de la méthode BARRETT-JOYNER-HELENDRA décrite dans l'article de l'ouvrage Techniques de l'Ingénieur, et intitulé "Texture des solides poreux ou divisés", p.3645-1 à 3645-13.

Pour mesurer le volume apporté par les pores intra particules des particules selon 35 l'invention, lorsqu'elles se présentent sous forme de dispersion, il est essentiel de suivre le protocole de mesure qui consiste à éliminer la phase liquide de la dispersion puis à sécher les particules sous vide à une température de 150°C pendant au moins 4 heures.

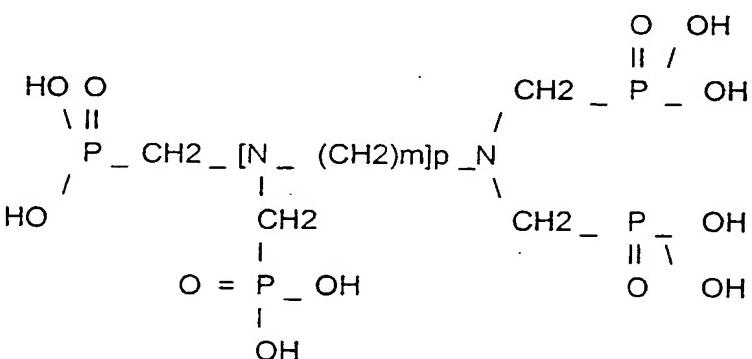
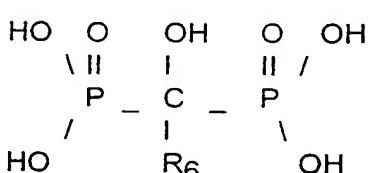
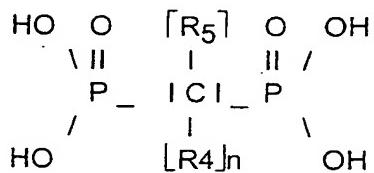
Des particules telles que décrites ci-dessus peuvent être obtenues par hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

(i) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,

- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :



dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R₄, R₅, R₆ identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

40 (iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide.

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus.

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase.

La solution de départ, destinée à être hydrolysée, est de préférence totalement aqueuse ; éventuellement on peut ajouter un autre solvant, un alcool par exemple, à

condition que le composé du titane A et le composé B utilisés soient alors substantiellement solubles dans ce mélange.

En ce qui concerne le composé du titane A, on utilise en général un composé choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les alcoxydes de titane, les sulfates et plus particulièrement les sulfates synthétiques.

On entend par sulfates synthétiques des solutions de sulfates de titanyle réalisées par échange d'ions à partir de solutions de chlorure de titane très pures ou par réaction d'acide sulfurique sur un alcoxyde de titane.

De préférence, on opère avec des composés du titane du type halogénure ou oxyhalogénure de titane. Les halogénures ou les oxyhalogénures de titane plus particulièrement utilisés dans la présente invention sont les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures (respectivement les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures et les oxyiodures) de titane.

Selon un mode particulièrement préféré, le composé du titane est l'oxychlorure de titane $TiOCl_2$.

La quantité de composé de titane A présente dans la solution à hydrolyser n'est pas critique.

La solution initiale contient en outre au moins un composé B tel que défini précédemment. A titre d'exemples non limitatifs de composés B entrant dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment :

- les acides hydroxypolycarboxyliques, et plus particulièrement les acides hydroxydi- ou hydroxytricarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide maléique et l'acide tartrique.
- les acides (polyhydroxy)monocarboxyliques, comme par exemple l'acide glucoheptonique et l'acide gluconique,
- les acides poly(hydroxycarboxyliques), comme par exemple l'acide tartrique,
- les monoacides dicarboxyliques et leurs amides correspondantes, comme par exemple l'acide aspartique, l'asparagine et l'acide glutamique,
- les aminoacides monocarboxyliques, hydroxylés ou non, comme par exemple la lysine, la sérine et la thréonine,
- l'aminotriphosphonate de méthylène, l'éthylènediaminotétraphosphonate de méthylène,
- le triéthylènetétraaminohexamaphosphonate de méthylène, le tétraéthylènepentaaminoheptaphosphonate de méthylène, le pentaéthylènehexaaminoctaphosphonate de méthylène,
- le diposphonate de méthylène; de 1,1' éthylène; de 1,2 éthylène; de 1,1' propylène; de 1,3 propylène; de 1,6 hexaméthylène; le 2,4 dihydroxypentaméthylène - 2,4 diposphonate; le 2,5 dihydroxyhexaméthylène - 2,5 disphosphonate ; le 2,3 dihydroxybutylène - 2,3 diposphonate ; le 1 hydroxybenzyle - 1,1' diposphonate ; le

1 aminoéthylène 1-1' diphosphonate ; l'hydroxyméthylène diphosphonate ; le 1 hydroxyéthylène 1,1' diphosphonate ; le 1 hydroxypropylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxybutylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxyhexaméthylène - 1,1' diphosphonate.

5 Comme déjà indiqué, il est également possible d'utiliser à titre de composé B tous les sels des acides précités. En particulier, ces sels sont soit des sels alcalins, et plus particulièrement des sels de sodium, soit des sels d'ammonium.

Ces composés peuvent être choisis aussi parmi l'acide sulfurique et les sulfates d'ammonium, de potassium notamment.

10 De préférence, les composés B tels que définis ci-dessus sont des composés hydrocarbonés de type aliphatique. Dans ce cas, la longueur de la chaîne principale hydrocarbonée n'excède pas de préférence 15 atomes de carbone, et plus préférentiellement 10 atomes de carbone. Le composé B préféré est l'acide citrique.

15 La quantité de composé B n'est pas critique. D'une manière générale, la concentration molaire du composé B par rapport à celle du composé du titane A est comprise entre 0,2 et 10 % et de préférence entre 1 et 5 %.

Enfin la solution de départ comprend des germes de dioxyde de titane. On donne ci-dessous les caractéristiques spécifiques préférentielles de ces germes et de leur mise en oeuvre.

20 Ainsi, les germes de dioxyde de titane utilisés dans la présente invention présentent tout d'abord une taille inférieure à 8 nm, mesurée par diffraction X. De préférence, on utilise des germes de dioxyde de titane présentant une taille comprise entre 3 et 5 nm.

25 Ensuite, le rapport pondéral du dioxyde de titane présent dans les germes sur le titane présent dans le milieu d'hydrolyse avant introduction des germes - c'est-à-dire apporté par le composé du titane A - et exprimé en TiO₂ est compris entre 0,01 et 3 %. Ce rapport peut être préférentiellement compris entre 0,05 et 1,5 %. La réunion de ces deux conditions sur les germes (taille et rapport pondéral) associée au procédé tel que décrit précédemment permet de contrôler précisément la taille finale des particules de 30 dioxyde de titane en associant à un taux de germes une taille de particule. On peut ainsi obtenir des particules dont le diamètre varie entre 20 et 100 nm.

On utilise des germes de dioxyde de titane sous forme anatase de manière à induire la précipitation du dioxyde de titane sous forme anatase. Généralement, du fait de leur petite taille, ces germes se présentent plutôt sous la forme d'anatase mal cristallisé. Les germes se présentent habituellement sous la forme d'une suspension aqueuse constituée de dioxyde de titane. Ils peuvent être généralement obtenus de manière connue par un procédé de neutralisation d'un sel de titane par une base.

L'étape suivante consiste à réaliser l'hydrolyse de la solution de départ par tout moyen connu de l'homme du métier et en général par chauffage. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse peut de préférence être effectuée à une température supérieure ou égale à 70°C. On peut aussi travailler dans un premier temps à une température inférieure à la température d'ébullition du milieu puis maintenir le milieu d'hydrolyse en palier à la température d'ébullition.

Une fois l'hydrolyse réalisée, les particules de dioxyde de titane obtenues sont récupérées par séparation du solide précipité des eaux mères. Elles peuvent être redispersées dans un milieu liquide, de préférence acide ou basique, par exemple dans de l'eau, de manière à obtenir une dispersion de dioxyde de titane.

Selon une variante de procédé, après la récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et avant leur remise en dispersion, on peut neutraliser les particules et/ou leur faire subir au moins un lavage. Les particules peuvent être récupérées par exemple par centrifugation de la solution issue de l'hydrolyse, elles sont ensuite neutralisées par une base, par exemple une solution d'ammoniaque ou de soude. On peut les laver en les redispersant dans une solution aqueuse puis les particules sont séparées de la phase aqueuse de lavage. Après éventuellement un ou plusieurs autres lavages du même type, les particules sont remises en dispersion dans un liquide, par exemple de l'eau, qui, de préférence, peut être acide ou basique.

En ce qui concerne les particules d'oxyde de titane sous forme rutile, celles-ci peuvent être obtenues par hydrolyse d'un composé du titane choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures et les alcoxydes de titane.

Il est possible d'utiliser les particules de titane sous forme solide par simple évaporation ou par séchage à une température d'au plus 120°C de la dispersion précipitée, c'est à dire celle obtenue après hydrolyse, séparation du milieu d'hydrolyse et remise dans une phase liquide. Cette température est de préférence comprise entre 30 et 80°C.

En ce qui concerne la préparation des particules d'oxyde de titane selon les deux variantes qui ont été décrites plus haut, c'est à dire celles dans lesquelles les particules comprennent un revêtement, on procède selon l'enseignement des demandes de brevets EP-A-880564 et WO-A-98/01392 mentionnées plus haut. On peut rappeler ici, dans le cas de la première variante, que le procédé consiste à précipiter au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique à la surface de particules de dioxyde de titane. Cette précipitation peut être réalisée par introduction, dans une dispersion de particules de dioxyde de titane de précurseurs des oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes métalliques en général sous forme de solutions aqueuses de sels, puis modification du pH pour obtenir la précipitation de ces oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes sur les particules de dioxyde de titane.

Dans le cas de la deuxième variante, le procédé consiste à précipiter au moins un composé du cérium et/ou du fer à la surface de particules de dioxyde de titane puis à précipiter au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique à la surface de particules obtenues.

5 Ces précipitations peuvent être réalisées, là aussi, par introduction, dans une dispersion de particules de dioxyde de titane de précurseurs des composés du cérium et/ou du fer, oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes métalliques en général sous forme de solutions aqueuses de sels, puis, par modification du pH pour obtenir la précipitation de ces composés, oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes sur les particules de dioxyde de titane.

10 En général et pour les deux variantes, on effectue cette précipitation à une température d'au moins 50°C.

15 Le procédé de préparation du sol de l'invention peut être mis en oeuvre selon une première variante. Dans cette variante, on mélange le composé amphiphile précité et la phase liquide organique, puis on disperse les particules d'oxyde de titane dans le mélange obtenu. Il est à noter que l'on peut soit introduire les particules solides dans le mélange composé amphiphile/phase organique soit verser ce mélange sur les particules d'oxyde de titane. Une fois les particules, le composé amphiphile et la phase organique mis en présence, on agite jusqu'à l'obtention d'une dispersion colloïdale stable.

20 Il existe une seconde variante du procédé. Dans ce cas, on forme un mélange d'oxyde de titane et d'au moins un composé amphiphile précité. Ce mélange peut être fait en utilisant tout moyen mécanique connu tel que le malaxage pour obtenir une pâte homogène. On obtient ainsi un composé solide tel que défini plus haut. Dans un deuxième temps, on disperse dans la phase liquide organique ledit mélange.

25 Une troisième variante va maintenant être décrite qui convient plus particulièrement à la préparation d'un sol en phase organique polaire.

30 Cette variante, pour la préparation d'un sol selon l'invention dans une phase liquide organique (a) comprend une première étape dans laquelle on forme une dispersion comprenant des particules d'oxyde de titane et au moins un composé amphiphile du type précité dans une phase liquide organique (b) à base d'un solvant de polarité plus faible que celle du solvant de la phase liquide organique (a). On peut observer lors de la formation de cette dispersion une démixtion due à l'eau éventuellement présente dans l'oxyde de titane hydraté de départ. Dans ce cas, on sépare l'eau démixée du reste de la dispersion.

35 Dans une seconde étape, on sépare la phase solide de la dispersion de la phase liquide (b) de celle-ci. Cette séparation peut se faire par toute technique convenable. On peut ainsi effectuer la séparation par flocculation par un tiers solvant ou encore par distillation ou évaporation. On recueille à la suite de cette séparation une phase solide

qui peut être séchée et qui se présente, suivant le niveau de séchage atteint, soit sous forme de poudre soit sous forme de pâte et qui constitue un composé solide selon l'invention. Dans une dernière étape, on redisperse la phase ou le composé solide ainsi obtenu dans la phase organique (a) pour obtenir ainsi le sol recherché.

5 Les dispersions des particules d'oxyde de titane dans la phase organique peuvent être soumises à un traitement d'ultrafiltration pour améliorer leur stabilité si nécessaire.

On notera enfin que les sols obtenus peuvent subir un post-traitement de déshydratation par passage sur un agent de dessiccation solide par exemple.

10 Les sols de l'invention peuvent être utilisés dans toutes les applications où le titane est employé pour ses propriétés photocatalytiques. Dans ce cas, les particules d'oxyde de titane ne comportent pas de revêtement du type décrit plus haut.

15 Les sols à base de particules d'oxyde de titane de l'invention et notamment ceux comportant des particules avec revêtement de ce type peuvent être utilisés en tant qu'agent anti-UV dans la préparation de formulations pour cosmétiques, vernis, peintures et dans les plastiques.

Des exemples non limitatifs vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1-A

Cet exemple et le suivant concerne la préparation d'une dispersion colloïdale en 20 milieu Isopar. On prépare tout d'abord les particules d'oxyde de titane de la manière suivante.

On ajoute successivement à 394,7 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,9 mol/kg :

- 42,02 g d'acide chlorhydrique à 36 %,
- 25 - 4,73 g d'acide citrique,
- 547,1 g d'eau épurée,
- 73,84 g d'une suspension contenant 1,06% en poids de germes d'anatase.

Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 heures. La solution est laissée à décantée et on soutire le surnageant par siphonnage. On remet en 30 dispersion par de l'eau déminéralisée par un volume d'eau de manière à obtenir un extrait sec de 20% en poids. On obtient ainsi un sol parfaitement stable. La taille des colloïdes est de 22 nm.

Ensuite, on dissout préalablement 11,2g d'ester phosphate Rhodafac RS 410, commercialisé par Rhodia, dans 70g d'Isopar L à température ambiante et sous agitation. On introduit dans ce mélange de façon progressive 10g de poudre de TiO₂. Cette poudre de TiO₂ a été obtenue par séchage à 50°C de la dispersion colloïdale d'oxyde de TiO₂ précédemment décrite et contient 77 % de TiO₂. On complète par de l'Isopar jusqu'à une masse totale (composé amphiphile + poudre de TiO₂ + Isopar) égale

à 100g. On laisse sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable. On observe une taille des particules sensiblement identique à la taille des particules présentes dans la dispersion colloïdale aqueuse initiale.

5 EXEMPLE 1-B

On introduit 26g de poudre de TiO₂, obtenue par séchage à 50°C de la dispersion colloïdale décrite à l'exemple 1-a. On ajoute 29,9g d'ester phosphate RS 410 et on complète par du solvant CH₂Cl₂ jusqu'à 336g. On laisse sous agitation une nuit jusqu'à obtention d'une dispersion.

10 Une aliquote de 168g de dispersion est mise à évaporer au rotavapor à 30°C sous vide obtenue par une trompe à eau. La poudre ainsi recueillie est mise à redisperser dans un volume équivalent d'Isopar. On obtient une dispersion dans l'Isopar, stable au cours du temps.

15 EXEMPLE 2-A

Cet exemple et le suivant concerne la préparation d'une dispersion colloïdale en milieu xylène.

On dissout préalablement 15,6g d'ester phosphate Rhodafac RS 710, commercialisé par Rhodia, dans 60g de xylène, à température ambiante et sous agitation. On introduit dans ce mélange, de manière progressive, 10g de poudre de TiO₂, obtenue par séchage à 50°C de la dispersion colloïdale d'oxyde de TiO₂ précédemment décrite, et on complète à température ambiante par du xylène jusqu'à une masse totale de 100g . On laisse sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable. On observe une taille des particules sensiblement identique à la taille des particules présentes dans la dispersion colloïdale aqueuse initiale.

EXEMPLE 2-B

On introduit 26g de poudre de TiO₂, obtenue par séchage à 50°C de la dispersion colloïdale décrite à l'exemple 1-a. On ajoute 29,9g d'ester phosphate RS 410 et on complète par du solvant CH₂Cl₂ jusqu'à 336g. On laisse sous agitation une nuit jusqu'à obtention d'une dispersion.

30 Une aliquote de 168g de dispersion est mise à évaporer au rotavapor à 30°C sous vide obtenue par une trompe à eau. La pâte ainsi recueillie est mise à redisperser dans un volume équivalent de xylène. On obtient une dispersion dans le xylène, stable au cours du temps.

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale en milieu acétate d'éthyle.

On dissout préalablement 1,93g d'ester phosphate Rhodafac® RS 710, commercialisé par Rhodia, dans 15g de xylène, à température ambiante et sous agitation. On ajoute de manière progressive 2g de poudre de TiO₂, obtenue par séchage à 50°C de la dispersion colloïdale d'oxyde de TiO₂ précédemment décrite, et on complète à température ambiante à 20g par du xylène. On laisse sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable.

5 5g de la dispersion colloïdale ainsi obtenue sont mis à évaporer à température ambiante sous hotte ventilée. La pâte ainsi obtenue est mise à redisperser dans 4,11g d'acétate d'éthyle. Après agitation, on obtient une dispersion colloïdale stable au cours 10 du temps. On observe une taille des particules de 24 nm, sensiblement identique à la taille des particules présentes dans la dispersion colloïdale aqueuse initiale.

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale en milieu butanol.

15 On dissout préalablement 0,77g d'ester phosphate Rhodafac® RS 710, commercialisé par Rhodia, dans 15g de xylène, à température ambiante et sous agitation. On introduit 2g de poudre de TiO₂, obtenue par séchage à 50°C de la dispersion colloïdale d'oxyde de TiO₂ précédemment décrite, et on complète à température ambiante par du xylène jusqu'à obtenir une masse totale de 20g. On laisse 20 sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable.

5g de la dispersion colloïdale ainsi obtenue sont mis à évaporer à température ambiante sous hotte ventilée. La pâte ainsi obtenue est mise à redisperser dans 4,35g de butanol. Après agitation, on obtient une dispersion colloïdale stable au cours du temps. On observe une taille des particules de 28 nm.

25

EXEMPLE 5

Cet exemple concerne un dispersion colloïdale en milieu éthanol.

On dissout préalablement 1,93g d'ester phosphate RS 710, commercialisé par Rhodia, dans 15g de xylène, à température ambiante et sous agitation. On ajoute de 30 manière progressive 2g de poudre de TiO₂, obtenue par séchage à 50°C de la dispersion colloïdale d'oxyde de TiO₂ précédemment décrite, et on complète à température ambiante à 20g par du xylène. On laisse sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale stable.

5g de la dispersion colloïdale ainsi obtenue sont mis à évaporer à température 35 ambiante sous hotte ventilée. La pâte ainsi obtenue est mise à redisperser dans 4,11g d'éthanol absolu. Après agitation, on obtient une dispersion colloïdale stable au cours du temps. On observe une taille des particules de 23 nm.

EXEMPLE 6

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale de TiO₂ revêtu par Al₂O₃ et SiO₂ dans l'Isopar.

On utilise une dispersion colloïdale de nanoparticules de TiO₂ traitée en surface 5 selon le mode opératoire du type décrit dans l'exemple 2 de la demande de brevet EP-A-880564, les particules d'oxyde de titane de départ ayant été obtenues selon l'exemple 1 de cette même demande et par ajout à la solution d'oxychlorure de titane de 17,04g d'une suspension contenant 1,06% en poids de germes d'anatase ayant une taille comprise entre 5 et 6 nm. La dispersion colloïdale possède un extrait sec d'environ 35%, 10 des colloïdes de taille de 60 nm. La composition du revêtement de surface est de 15% SiO₂-5% Al₂O₃, le pH de la dispersion est de 8,7.

Cette dispersion colloïdale est mise à évaporer à 50°C en étuve ventilée, une nuit.

On obtient une poudre à 85,5% d'oxyde.

On prépare une solution à 12,5% en poids de Rhodafac RS 410 dans l'Isopar.

15 A 2g de la poudre séchée obtenue comme décrit précédemment, on ajoute 18g de la solution d'Isopar à 12,5%. On obtient alors une dispersion colloïdale stable au cours du temps.

EXEMPLE 7

20 Cet exemple concerne une dispersion colloïdale de TiO₂ revêtu par Al₂O₃ et SiO₂ dans le palmitate d'isopropyle.

A 2,34g de poudre de TiO₂ traitée en surface comme décrite précédemment à l'exemple 6, on ajoute 0,44g de Rhodafac RS 410 et 18g de palmitate d'isopropyle. Après mise sous agitation à température ambiante, on obtient une dispersion colloïdale, 25 stable au cours du temps.

EXEMPLE 8

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale de TiO₂ revêtu par Al₂O₃ et SiO₂ dans le palmitate d'isopropyle et à forte concentration en oxyde de titane.

30 On solubilise 11,2g de Rhodafac RS 410 dans 80g de palmitate d'isopropyle. On ajoute alors lentement et sous agitation 60g de poudre de TiO₂/Al₂O₃-SiO₂ élaborée comme décrit précédemment à l'exemple 6. Après agitation 3 jours à température ambiante, on obtient une dispersion. Après dilution dans le palmitate d'isopropyle, on détermine une taille de l'ordre de 63nm, sensiblement identique à la taille des 35 nanoparticules de la dispersion initiale.

EXEMPLE 9

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale de TiO₂ revêtu de deux couches, l'une à base de CeO₂ l'autre à base de Al₂O₃ et SiO₂ dans le palmitate d'isopropyle.

La dispersion colloïdale de nanoparticules de TiO₂ traitée en surface selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 2 de WO-A-98/01392, les particules d'oxyde de titane de départ ayant été obtenues selon l'exemple 1 de cette même demande et par ajout à la solution d'oxychlorure de titane de 11,36g d'une suspension contenant 1,06% en poids de germes d'anatase présentant une taille comprise entre 5 et 6nm. Cette dispersion possède un extrait sec d'environ 23%, des colloïdes de taille de 45nm. La composition du traitement de surface est de 15% SiO₂-5% Al₂O₃-5% CeO₂, le pH de la dispersion est pH 5,5.

Cette dispersion colloïdale est mise à évaporer à 50°C en étuve ventilée, une nuit.

On obtient une poudre à 85,3% en oxyde.

On solubilise 11,2g de Rhodafac RS 410 dans 80g de palmitate d'isopropyle. On ajoute alors lentement et sous agitation 60g de poudre de TiO₂ Al₂O₃-SiO₂-CeO₂ élaborée comme décrit précédemment. Après agitation 3 jours à température ambiante, on obtient une dispersion stable au cours du temps. Par analyse granulométrique par dilution dans le palmitate d'isopropyle, on détermine une taille de l'ordre de 72 nm, sensiblement identique à la taille des nanoparticules de la dispersion initiale.

REVENDICATIONS

- 1- Sol organique, caractérisé en ce qu'il comprend :
- 5 - des particules d'oxyde de titane;
- une phase liquide organique;
- au moins un composé amphiphile choisi parmi les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés.
- 10 2- Sol selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules d'oxyde de titane sont recouvertes au moins partiellement d'une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique ou de silicium.
- 15 3- Sol selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules d'oxyde de titane sont recouvertes au moins partiellement :
- d'une première couche d'au moins un composé du cérium et/ou du fer, et
- d'une deuxième couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique ou de silicium.
- 20 4- Sol selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que les particules d'oxyde de titane présentent une surface spécifique BET d'au moins 70 m²/g.
- 25 5- Sol selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le rapport en poids du ou des oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes métalliques ou de silicium sur le dioxyde de titane est d'au plus 60 % en poids.
- 30 6- Sol selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que la première couche précitée est à base d'au moins un composé du cérium dans une teneur telle que le rapport en poids du composé du cérium, exprimé en CeO₂, sur le dioxyde de titane est d'au plus 6 % en poids.
- 35 7- Sol selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce la couche précitée ou la deuxième couche précitée est à base de silice et/ou d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde d'aluminium.
- 8- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase liquide organique est à base d'un solvant polaire.

9- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé amphiphile est choisi parmi les alkyl ou alkylaryl éthers phosphates polyoxyéthylénés.

5 10- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant polaire est choisi parmi les solvants halogénés, les esters, les alcools.

11- Composé solide, caractérisé en ce qu'il comprend un mélange de particules d'oxyde de titane et d'au moins un composé amphiphile choisi parmi les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés.

10 12- Composé solide selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules d'oxyde de titane sont recouvertes au moins partiellement d'une couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique ou de silicium.

15 13- Composé solide selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules d'oxyde de titane sont recouvertes au moins partiellement :
- d'une première couche d'au moins un composé du cérium et/ou du fer, et
- d'une deuxième couche d'au moins un oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde métallique ou de silicium.

20 14- Procédé de préparation d'un sol selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on mélange le composé amphiphile précité et la phase liquide organique, puis on disperse les particules d'oxyde de titane, éventuellement recouvertes de la ou des deux couches précitées, dans le mélange obtenu.

25 15- Procédé de préparation d'un sol selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on forme un mélange de particules d'oxyde de titane, éventuellement recouvertes de la ou des deux couches précitées, et d'au moins un composé amphiphile précité puis on disperse dans la phase liquide organique ledit mélange.

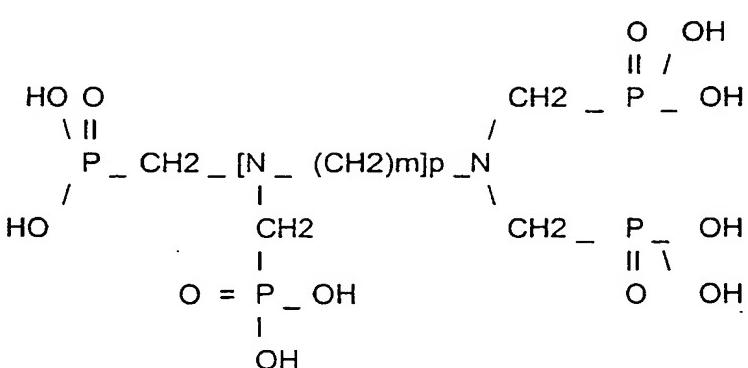
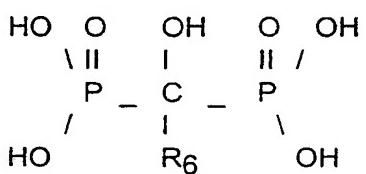
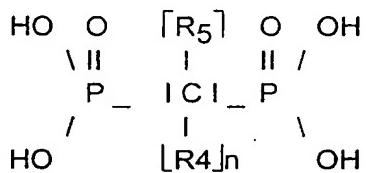
30 16- Procédé de préparation d'un sol selon l'une des revendications 1 à 10 comprenant une phase liquide organique (a), notamment d'un sol dans une phase organique (a) à base d'un solvant polaire, caractérisé en ce qu'on forme une dispersion comprenant des particules d'oxyde de titane, éventuellement recouvertes de la ou des deux couches 35 précitées, et au moins un composé amphiphile précité dans une phase liquide organique (b) à base d'un solvant de polarité plus faible que celle du solvant de la phase liquide organique (a); on sépare la phase solide de la phase liquide (b); on disperse la phase solide ainsi obtenue dans la phase organique (a).

17- Procédé de préparation selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'on utilise comme produit de départ des particules de dioxyde de titane qui ont été obtenues par hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

(i) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,
 - soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :



dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R₄, R₅, R₆ identiques ou différents représentant un représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

45 et en présence de germes de dioxyde de titane anatase;

puis séparation du précipité formé du milieu d'hydrolyse.

- 18- Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'on utilise comme produit de départ des particules de dioxyde de titane qui ont été obtenues par le procédé d'hydrolyse précité et dans lequel les germes de dioxyde de titane anatase ont une taille d'au plus 8 nm et sont présent dans un rapport pondéral exprimé en TiO₂ présent dans les germes/titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en TiO₂ compris entre 0,01 % et 3 %.
- 10 19- Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'on utilise comme produit de départ des particules de dioxyde de titane qui ont été obtenues par le procédé d'hydrolyse précité et dans lequel le composé du titane A est l'oxychlorure de titane.
- 15 20- Procédé selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'on utilise comme produit de départ des particules de dioxyde de titane qui ont été obtenues par le procédé d'hydrolyse précité et dans lequel le composé B est l'acide citrique.
- 20 21- Procédé selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisé en ce qu'on utilise comme produit de départ des particules de dioxyde de titane qui ont été obtenues par un procédé comprenant l'hydrolyse précitée et dans lequel le précipité formé est séparé du milieu d'hydrolyse puis est remis en dispersion dans l'eau ce par quoi on obtient une dispersion d'oxyde de titane dans l'eau et où on sèche ladite dispersion à une température d'au plus 120°C.
- 25 22- Procédé selon l'une des revendications 14 à 21, caractérisé en ce qu'on soumet le sol à un traitement d'ultrafiltration.
- 23- Utilisation d'un sol selon l'une des revendications 1 à 10 pour la préparation de formulations pour cosmétiques, vernis, peintures et dans les plastiques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/FR 00/00342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 97 10185 A (CHARTIER PASCAL ;CHOPIN THIERRY (FR); LEHAUT CORINNE (FR); TALPAER) 20 March 1997 (1997-03-20) page 13, line 23 -page 17, line 38; claims 8-28</p> <hr/>	1-23

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2000

Date of mailing of the international search report

27/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/FR 00/00342

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9710185	A 20-03-1997	FR FR AU BR CZ EP JP PL US	2738836 A 2738812 A 6992796 A 9610289 A 9800756 A 0850203 A 11512336 T 325526 A 6037289 A	21-03-1997 21-03-1997 01-04-1997 21-12-1999 12-08-1998 01-07-1998 26-10-1999 03-08-1998 14-03-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. Internationale No
PCT/FR 00/00342

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C09D17/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 10185 A (CHARTIER PASCAL ; CHOPIN THIERRY (FR); LEHAUT CORINNE (FR); TALPAER) 20 mars 1997 (1997-03-20) page 13, ligne 23 -page 17, ligne 38; revendications 8-28	1-23
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <ul style="list-style-type: none"> "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou, pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée <p>T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>&* document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 18 avril 2000	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27/04/2000	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Miller, A	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/00342

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9710185 A	20-03-1997	FR 2738836 A	21-03-1997
		FR 2738812 A	21-03-1997
		AU 6992796 A	01-04-1997
		BR 9610289 A	21-12-1999
		CZ 9800756 A	12-08-1998
		EP 0850203 A	01-07-1998
		JP 11512336 T	26-10-1999
		PL 325526 A	03-08-1998
		US 6037289 A	14-03-2000